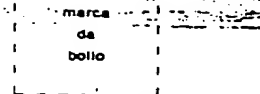


AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO MODULO A
UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENIRICERCHÉ S.p.A. N.G.
Residenza S. Donato Milanese (Milano) codice 07562850151
2) Denominazione OSAKA GAS CO., LTD
Residenza Osaka (Giappone) codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome CIONI Carlo ed altri cod. fiscale 07562850151
denominazione studio di appartenenza ENIRICERCHÉ S.p.A. - Brevetti, licenze e Documentazione
via F. Maritano n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

vedi sopra
via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) YGO gruppo/sottogruppo

" PROCESSO PER LA RIDUZIONE CATALITICA DI NO NEI FUMI DI COMBUSTIONE "

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ☐/ ☐/ ☐ N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome
1) BELLUSSI Giuseppe 3) TABATA Takeshi
2) SABATINO Luigina Maria Flora 4) KOKITSU Mikako

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R
1) nessuna
2)

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
/ /	/
/ /	/
/ /	/
/ /	/

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

- Lettera d'incarico (con riserva)

- Dichiarazione Art. 4 del D.M. del 3 Aprile 1981 (con riserva)

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 21 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) 1 PROV n. tav. 02 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) 3 RIS ~~lettera d'incarico~~ procura o riferimento procura generale
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
/ /	/
/ /	/
/ /	/
/ /	/
confronta singole priorità	
/ /	/

8) attestati di versamento, totale lire 565.000.- (Cinquecentosessantacinquemila).- obbligatorio
9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire obbligatorio

COMPILATO IL 02/11/1993 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I) Il mandatario Dr. Carlo Cioni

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI 93 A 002337 Reg. A

L'anno millenovecento Novantatre, il giorno Quattro, del mese di Novembre

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

Polenghi A.

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

[illegible]

E. INVENTORI DESIGNATI

[illegible]

F. PRIORITY

SOLICITUDINE INERVA					SOLICITUDINE INERVA	
nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	Data	N° Protocollo
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	<input type="text"/>

FIRMA DEL (1) RICHIEDENTE (1) Il mandatario Dr. Carlo Cioni

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

REG. B

DATA DI DEPOSITO

2/1/1996

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

1/1/1997

D. TITOLO

"PROCESSO PER LA RIDUZIONE CATALITICA DI NO_x NEI FUMI DI COMBUSTIONE"

L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda un processo per la riduzione catalitica degli ossidi d'azoto, presenti nei fumi di combustione, che consiste nel porre a contatto questi fumi con una zeolite beta scambiata con sali di cobalto, in presenza di un idrocarburo leggero come riducente.

M. DISEGNO

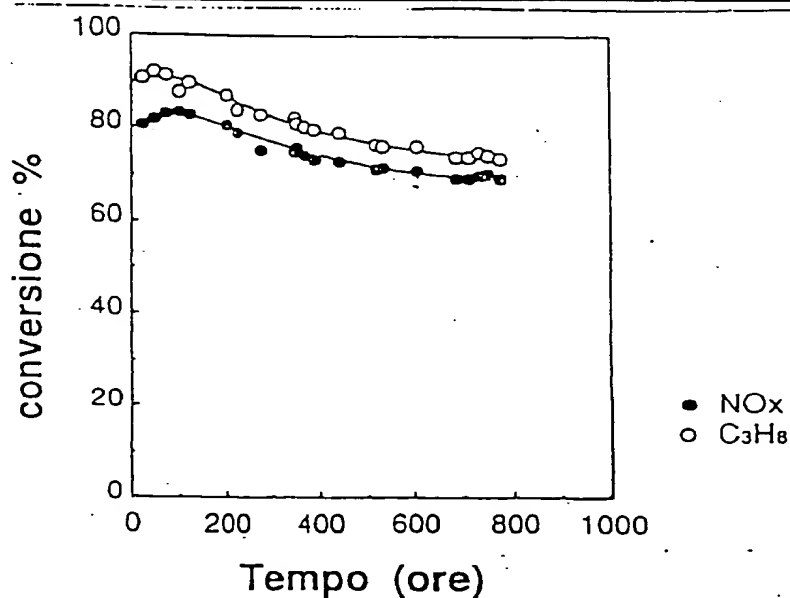


Fig.1

ENIRICERCHE S.p.A, OSAKA GAS CO. LTD

Descrizione

La presente invenzione riguarda un processo per la riduzione catalitica degli ossidi d'azoto, presenti nei fumi di combustione, che consiste nel porre a contatto questi fumi con una zeolite beta scambiata con sali di cobalto, in presenza di un idrocarburo leggero come riducente.

L'emissione di ossidi d'azoto (NO e NO_2), comunemente definiti come NO_x , da sorgenti mobili, come le automobili, e da sorgenti stazionarie, come turbine a gas e centrali termiche, costituisce una delle principali fonti di inquinamento atmosferico. Le tecniche più efficaci per l'abbattimento di NO_x nei fumi di combustione possono essere classificate in due categorie:

- 1) trattamenti in fiamma che limitino la formazione di NO_x ;
- 2) trattamenti di post-combustione.

Tipici trattamenti in fiamma riguardano ad esempio variazioni della stechiometria della reazione o riduzione della temperatura di combustione. Tali trattamenti permettono di conseguire solo limitati successi nella riduzione della formazione di NO_x .

Tra i trattamenti di post-combustione i processi catalitici risultano essere quelli più vantaggiosi. Attualmente l'abbattimento degli ossidi d'azoto viene realizzato industrialmente attraverso la riduzione catalitica selettiva

(processo SCR) effettuata con ammoniaca, in presenza di un catalizzatore costituito da V_2O_5/TiO_2 , ad una temperatura di 300 e 400°C. E' descritta una conversione di ossidi di azoto di circa il 90% che però diminuisce nelle condizioni di esercizio. Questo processo presenta inoltre notevoli inconvenienti come ad esempio:

- a) costo del catalizzatore e suo breve tempo di vita dovuto ad avvelenamento e a fenomeni di sintering;
- b) presenza di ammoniaca non reagita che di per se stessa costituisce un agente inquinante;
- c) reazione tra ammoniaca e solfati con formazione di NH_4HSO_4 e $(NH_4)_2SO_4$ che corrodono componenti dell'impianto e avvelenano il catalizzatore;
- d) difficoltà di stoccaggio, maneggiamento e uso di ammoniaca nell'impianto.

A causa di questi problemi sono stati studiati, da una parte, processi che potessero permettere

di effettuare la decomposizione catalitica diretta degli NO_x , dall'altra, processi di riduzione catalitica in presenza di riducenti diversi dall'ammoniaca. Per entrambi i tipi di processo i catalizzatori più promettenti sono risultati essere quelli di tipo zeolitico scambiati con sali di metalli di transizione.

Per quanto riguarda i processi di decomposizione catalitica diretta, che utilizzano preferibilmente zeoliti ZSM-5 scambiate con Cu^{2+} (Iwamoto, Yahiro, Shokubai, Catalyst, 1989, 31, 112), i principali inconvenienti sono:

- breve vita del catalizzatore dovuta al fatto che i suoi siti attivi vengono avvelenati dall'ossigeno che si forma man mano che procede la reazione di decomposizione,
- drastica diminuzione della conversione qualora sia presente ossigeno in eccesso, come normalmente si verifica nelle condizioni di esercizio.

A causa di questi problemi la ricerca si è principalmente sviluppata nella direzione di processi di riduzione catalitica di NO_x con riducenti diversi dall'ammoniaca. Come possibili riducenti che non presentassero problemi ambientali sono stati individuati gli idrocarburi leggeri. Il

loro impiego permette di operare anche in presenza di ossigeno. Ad esempio Hamada et al.

(Appl. Catal., 64 L1-L4, 1990) descrivono la riduzione di NO_x in gas contenenti ossigeno che utilizza, come catalizzatore, zeoliti in forma acida e allumina e, come riducente, propano o propene. I migliori risultati descritti consistono in una conversione del 65% ottenibile con una H-mordenite a 400°C.

Iwamoto et al. (Shokubai 32,(6), 430, 1990) utilizzano zeoliti scambiate con rame e idrocarburi leggeri come riducenti. I risultati ottenibili dipendono sia dalla concentrazione di idrocarburo che dalla concentrazione di ossigeno. In presenza di forti eccessi di ossigeno o a concentrazioni non elevate di idrocarburo si osserva una notevole diminuzione della conversione. In EP 499087 e EP 499286 viene descritto un metodo per purificare gas esausti, ricchi di ossigeno, contenenti NO_x , CO e metano, in presenza di zeoliti del tipo Y, Ferrierite, Mordenite, ZMS-5 e ZMS-11 scambiate con sali di metalli di transizione. La più alta conversione di NO_x ottenibile è di 50% e viene realizzata utilizzando una zeolite ZSM-5 scambiata con cobalto (Co-ZMS-5) e operando a

400-500°C.

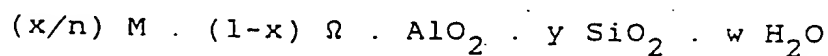
In US 5149512 viene descritto un processo catalitico per la distruzione di NO_x in fumi di combustione che utilizza come catalizzatore zeoliti aventi un rapporto silicio/alluminio $> 2,5$ scambiate con cationi scelti tra cobalto, nichel, ferro, cromo, rodio e manganese. Preferibilmente le zeoliti utilizzate sono di tipo MFI e MOR, ma viene anche citata genericamente una zeolite Beta scambiata con cobalto. Questo processo consiste nel porre in contatto con dette zeoliti i fumi di combustione contenenti NO_x e ossigeno, in presenza esclusivamente di metano come agente riducente.

E' stato ora da noi inaspettatamente trovato che l'impiego di una zeolite Beta scambiata con cobalto, in combinazione con idrocarburi leggeri, diversi dal metano, come riducenti, non solo consente di realizzare un miglior abbattimento degli NO_x , ma permette anche al catalizzatore di mantenere un'attività elevata per tempi molto lunghi, anche in condizioni analoghe a quelle operative.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda un procedimento per l'eliminazione di NO_x

da gas di combustione, contenenti ossigeno, caratterizzato dal fatto che detti gas di combustione sono posti a contatto con un catalizzatore consistente in una zeolite Beta avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 5 e 250 e un contenuto in peso di cobalto, rispetto al peso totale della zeolite, compreso tra 0,5 e 10%, in presenza di un agente riducente scelto tra gli idrocarburi liquidi o gassosi contenenti più di un atomo di carbonio, o loro miscele, ad una pressione compresa tra -1 e 10 $\text{Kg/cm}^2\text{-G}$, preferibilmente tra -0,1 e 3 $\text{Kg/cm}^2\text{-G}$, ad una temperatura compresa tra 200 e 650°C, preferibilmente tra 300 e 500°C, ad una GHSV (velocità oraria spaziale dei gas) compresa tra 1000 e 100000, preferibilmente tra 3000 e 30000.

La zeolite Beta è descritta in US 3308069 e nei successivi EP 95304, EP 159846, EP 159847, EP 164939 e US 5164170. La sua formula empirica è



dove x è minore di 1, y è compreso tra 5 e 250, w è minore di 4, M è uno ione metallico, n è la valenza di M e Ω è uno ione idrogeno, uno ione ammonio, un catione organico o miscele di questi. Per il processo della presente invenzione viene

utilizzata una zeolite Beta avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso preferibilmente tra 15 e 75.

Le zeoliti Beta utilizzate nel processo della presente invenzione contengono ioni cobalto in quantità in peso, rispetto al peso totale della zeolite, compresa tra 0,5 e 10 %, preferibilmente compresa tra 1 e 5 %. Queste zeoliti verranno d'ora innanzi indicate con il termine Co-Beta.

Il cobalto viene introdotto per scambio ionico, condotto su di una zeolite Beta in cui M e Q sono H^+ od un qualsiasi catione scambiabile con cobalto. Le condizioni per l'introduzione di cobalto mediante scambio ionico sono note nell'arte e non sono limitanti. Ad esempio la zeolite Beta è posta in una soluzione contenente un sale di cobalto (II) e la miscela è agitata ad una temperatura compresa tra 20 e 100°C per parecchie ore. I sali di cobalto utilizzati possono essere ad esempio acetati, nitrati, ossalati e cloruri. Preferibilmente viene utilizzato acetato di cobalto.

Per il processo della presente invenzione le zeoliti Co-Beta possono essere mescolate con un legante come ad esempio allumina, silice, titanina, zirconia od altri ossidi refrattari, ed

essere a forma di pellet o a nido d'ape.

L'agente riducente preferibilmente è scelto tra le paraffine con un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 4, o loro miscele. Ancora più preferibilmente viene utilizzato propano o butano. La quantità di agente riducente utilizzata è compresa tra 50 e 10000 ppm (volume in ppm dei prodotti gassosi di combustione) preferibilmente tra 150 e 3000 ppm.

I gas di combustione che possono essere trattati con il procedimento della presente invenzione sono originati dalla combustione dei carburanti nel motore delle automobili, nelle turbine a gas, nei motori utilizzanti una miscela ricca in ossigeno e nelle centrali termoelettriche. I carburanti possono essere ad esempio gas di città, gas naturale, GPL, benzina, kerosene, olio pesante e carbone, preferibilmente gas naturale.

Per quanto riguarda la composizione dei gas di combustione essi possono contenere, oltre ad NO_x e O_2 , SO_x , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , e idrocarburi compreso il metano.

NO_x può essere presente in concentrazione compresa tra 10 e 3000 ppm e O_2 può essere presente in concentrazione compresa tra 0,1 e 20 %.

Esempio 1Preparazione di zeolite Co-Beta (1) con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,6$

Una zeolite Beta avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,6$ viene preparata come descritto in US 3308069. 30 g di questa zeolite Beta, in forma sodica, vengono sospesi in 120 ml di una soluzione 0,2 M di acetato di cobalto (II) e mantenuti sotto agitazione magnetica per 5 ore a 60°C. Il solido viene quindi separato e lavato con 4 porzioni di 100 ml di acqua. Si ripeta la procedura di scambio. Si separa il solido per centrifugazione e lo si lava 5 volte con porzione di 200 ml di acqua. Si anidrifica a 110°C per 5 ore quindi si effettua la calcinazione a 550°C per 12 ore in flusso d'aria. L'analisi elementare della Co-Beta (1) ottenuta mostra una percentuale in peso di cobalto, sul peso totale della zeolite, del 2,54 %, pari al 77 % di scambio ionico. Il rapporto Co/Al nel catalizzatore è di 0,385.

Esempio 2Preparazione di zeolite Co-Beta (2) con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 73$

12 g di zeolite Beta in forma sodica avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 73$, ottenuta come descritto

in US 3308069, vengono sospesi in 50 ml di una soluzione 0,2 M di acetato di cobalto (II) e mantenuti sotto agitazione magnetica per 5 ore a 60°C. Il solido viene quindi separato e lavato con 3 porzioni di 100 ml di acqua. Si ripeta la procedura di scambio. Si separa il solido per centrifugazione e lo si lava 6 volte con porzioni di 150 ml di acqua. Si anidrifica a 110°C per 5 ore quindi si effettua la calcinazione a 550°C per 12 ore in flusso d'aria. Dall'analisi elementare della Co-Beta (2) ottenuta risulta una percentuale in peso di cobalto del 1,25 %, pari al 104 % di scambio ionico. Il rapporto Co/Al nel catalizzatore è di 0,52.

Esempio 3

Preparazione di zeolite Co-Beta (3) con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,3$

80 g di zeolite Beta in forma sodica con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,3$, preparata come descritto in US 3308069 e 8 g di acetato di cobalto (II) tetraidrato vengono posti in 400 ml di acqua e mantenuti sotto agitazione magnetica per 5 ore a 60°C. Il solido viene anidrificato a 110°C per 5 ore. 60 g del solido anidrificato (a) così ottenuto e 8 g di acetato di cobalto (II) tetraidrato

vengono posti in 300 ml di acqua e mantenuti sotto agitazione magnetica per 5 ore a 60°C. Il solido viene quindi separato e lavato 6 volte con porzioni di 350 ml di acqua e infine anidrificato a 110°C per 5 ore in stufa. 20 g di questo solido secco (b) vengono calcinati a 550°C in flusso d'aria. L'analisi elementare della Co-Beta (3) così ottenuta mostra una percentuale in peso di cobalto del 2,62 %, pari al 64 % di scambio ionico. Il rapporto Co/Al nel catalizzatore è pari a 0,32.

Esempio 4

Preparazione di zeolite Co-Beta (4) con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,3$

40 g del solido secco (b) ottenuto nell'esempio 3 e 8 g di acetato di cobalto (II) tetraidrato vengono posti in 300 ml di acqua distillata e mantenuti sotto agitazione magnetica per 5 ore a 60°C. Il solido viene separato, lavato 6 volte con porzioni di 300 ml di acqua e quindi anidrificato a 110°C per 5 ore e calcinato a 550°C in flusso d'aria. L'analisi elementare della Co-Beta (4) così ottenuta mostra una percentuale in peso di cobalto del 2,97 %, pari al 72 % di scambio ionico. Il rapporto Co/Al nel

catalizzatore è pari a 0,36.

Esempio 5

Preparazione di Cu-ZSM-5 con un rapporto

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 56$$

Una zeolite ZSM-5 con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ di 56 viene preparata come descritto in GB1402981.

A 30 g di questa zeolite, in forma sodica, sospesi in 10 ml di acqua, viene aggiunta una soluzione 0,2 M di acetato di rame (II) (35 ml). Si lascia sotto costante agitazione magnetica a 60 °C per 5 ore. Dopo aver separato e lavato il solido si ripete la procedura di scambio. Il solido così ottenuto viene separato e lavato 6 volte con porzioni di 200 ml di acqua. Si anidrifica a 120°C per 3 ore, quindi si calcina a 550°C in flusso d'aria per 12 ore. Dall'analisi elementare risulta una percentuale in peso di rame di 1,28 pari al 72 % di scambio ionico.

Esempio 6

Preparazione di Co-ZSM-5 con un rapporto

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 56$$

Si opera come descritto nell'esempio precedente, utilizzando una soluzione di acetato di cobalto (II). Dall'analisi elementare risulta una percentuale in peso di cobalto di 1.28,

corrispondente al 83 % di scambio.

Esempio 7

Preparazione Co-MOR con un rapporto

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,2$$

15.0 g di mordenite (Zeolon, Norton) vengono sospesi in 110 ml di una soluzione 0,2 M di acetato di cobalto (II). Si porta a 60°C e si mantiene a questa temperatura, sotto costante agitazione magnetica, per 5 ore. Il solido viene separato, lavato e sottoposto nuovamente alla procedura di scambio. Il solido così ottenuto viene separato, lavato con 300 ml di acqua (5 volte), seccato a 120°C per 3 ore ed infine calcinato a 550°C per 12 ore. La percentuale in peso di cobalto risulta pari a 4,41 %, corrispondente al 71 % di scambio ionico.

Esempio 8

Riduzione catalitica di NO_x con propano

a) procedura generale :

4 cc di catalizzatore granulato e setacciato (1-2 mm) vengono posti al centro di un reattore a flusso costituito da un tubo di acciaio inossidabile. Il reattore viene portato alla temperatura desiderata sotto flusso d'elio. Alla miscela gassosa da testare viene aggiunta acqua mediante

una pompa. La miscela risultante viene quindi alimentata al reattore ad una velocità di 1 l/min (GHSV=15000). Quando la composizione del gas in uscita dal reattore diventa costante (30 min - 1 ora) si valuta la sua composizione mediante un analizzatore di NO_x a chemiluminescenza e un gas cromatografo per misurare H_2 , O_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} . La composizione del gas viene analizzata dopo che l'acqua presente è stata condensata e rimossa.

b) risultati

I catalizzatori degli esempi 1-4 e i catalizzatori comparativi degli esempi 5-7 furono testati, in accordo con la procedura descritta al punto a), per la riduzione catalitica di NO_x in presenza di propano e ossigeno. I catalizzatori 5-7 sono stati scelti per realizzare gli esempi di riferimento essendo fino ad ora considerati i migliori catalizzatori per la riduzione catalitica selettiva di NO_x .

Per ogni catalizzatore la riduzione di NO_x è stata realizzata sia a 673 che a 773 K. La composizione della miscela gassosa che viene sottoposta a trattamento è la seguente: $\text{NO} = 500 \text{ ppm}$; $\text{CO} = 1000 \text{ ppm}$; $\text{H}_2 = 660 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 = 10 \%$; $\text{CO}_2 = 6\%$;

H₂O = 9%; propano = 1000 ppm. In tabella 1 vengono riportati i valori ottenuti di conversione di NO_x e, tra parentesi, i valori di conversione del propano:

TABELLA 1

n.es.	catalizzatore	temperatura (K)	
		673	773
1	Co-beta(1)	72.1 (94.0)	72.7 (100.0)
2	Co-beta(2)	42.6 (56.8)	62.4 (96.7)
3	Co-beta(3)	58.1 (61.6)	73.8 (83.7)
4	Co-beta(4)	76.5 (96.2)	81.4 (99.7)
5	Cu-ZMS-5	13.9 (32.5)	39.0 (100.0)
6	Co-ZSM-5	28.6 (48.4)	49.6 (89.7)
7	Co-MOR	14.6 (21.6)	30.6 (100.0)

La conversione di NO_x è stata calcolata nel modo seguente:

$$\text{conversione NO}_x(\%) = (\text{NO}_{x(i)} - \text{NO}_{x(f)}) / \text{NO}_{x(i)} \times 100$$

dove NO_{x(i)} è la concentrazione di NO_x alimentato al reattore, e NO_{x(f)} è la concentrazione di NO_x in uscita dal reattore. In modo analogo è stata calcolata la conversione del propano.

I risultati di conversione riportati in tabella 1 mostrano come l'utilizzo di una zeolite beta, scambiata con cobalto, in combinazione con propano come riducente, permetta di ottenere

migliori conversioni di quelle fornite nelle stesse condizioni dai migliori catalizzatori utilizzati nella prior art.

Esempio 9 di confronto: riduzione di NO_x catalizzata da Co-beta in presenza di metano

Il catalizzatore preparato secondo l'esempio 1 è stato testato, in accordo con la procedura descritta al punto a) dell'esempio 8, per la riduzione catalitica di NO_x in presenza di metano e ossigeno, come descritto in US 5,149,512.

La riduzione di NO_x è stata realizzata sia a 673 che a 773 K. La composizione della miscela gassosa che viene sottoposta a trattamento è la seguente: NO = 500 ppm; CO = 1000 ppm; H₂ = 660 ppm; O₂ = 10 %; CO₂ = 6%; H₂O = 9%; metano = 2000 ppm. In tabella 2 vengono riportati i valori ottenuti di conversione di NO_x e, tra parentesi, i valori di conversione del metano:

TABELLA 2

n.es. catalizzatore	temperatura (K)	
	673	773
1 Co-beta	0.0 (3.0)	7.5 (26.9)

Appare evidente che utilizzando una zeolite beta scambiata con cobalto in combinazione con propano si ottengono risultati di gran lunga superiori a

quelli ottenibili utilizzando questa zeolite in combinazione con metano come riducente, come descritto in US 5,149,512.

Esempio 10 : test di durata

Il catalizzatore dell'esempio 2 è stato testato per la riduzione di NO_x per un intervallo di tempo di 800 ore. E' stata utilizzata la procedura descritta al punto a) dell'esempio 8 alla temperatura di 773 K. La composizione della miscela gassosa che viene sottoposta a trattamento è la seguente: $\text{NO} = 150 \text{ ppm}$; $\text{CO} = 500 \text{ ppm}$; $\text{H}_2 = 250 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 = 10 \%$; $\text{CO}_2 = 6\%$; $\text{H}_2\text{O} = 9\%$; $\text{SO}_2 = 0,3 \text{ ppm}$; metano = 1000 ppm; propano = 500 ppm.


L'andamento della conversione % di NO_x in funzione del tempo è riportato nel grafico di figura 1. Da tale grafico appare evidente che la zeolite Co-beta utilizzata nella presente invenzione possiede un tempo di vita molto elevato e la sua attività si mantiene ad un ottimo livello anche dopo 800 ore di utilizzo. La presenza di metano nella miscela gassosa non contribuisce ai risultati ottenuti, come già dimostrato nel precedente esempio n.9.

Esempio 11 : test di durata di confronto

Il catalizzatore dell'esempio 5, di confronto, è

stato testato per la riduzione di NO_x per un intervallo di tempo di 700 ore. E' stata utilizzata la procedura descritta al punto a) dell'esempio 8 alla temperatura di 773 K. La composizione della miscela gassosa che viene sottoposta a trattamento è uguale a quella dell'esempio 10.

L'andamento della conversione % di NO_x in funzione del tempo è riportato nel grafico di figura 2. Da tale grafico appare evidente che il catalizzatore della prior art ha una notevole tendenza a deteriorarsi e dopo 700 ore la sua attività è diminuita del 25 %.



Rivendicazioni

- 1) Procedimento per l'eliminazione di NO_x da gas di combustione, contenenti ossigeno, caratterizzato dal fatto che detti gas di combustione sono posti a contatto con un catalizzatore consistente in una zeolite Beta avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 5 e 250 e un contenuto in peso di cobalto, rispetto al peso totale della zeolite, compreso tra 0,5 e 10 %, in presenza di un agente riducente scelto tra gli idrocarburi liquidi o gassosi contenenti più di un atomo di carbonio, o loro miscele, ad una pressione compresa tra -1 e 10 $\text{Kg/cm}^2\text{-G}$, ad una temperatura compresa tra 200 e 650°C, ad una GHSV compresa tra 1000 e 100000.
- 2) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite Beta ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 15 e 75.
- 3) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui il contenuto in peso di cobalto, rispetto al peso totale della zeolite, è compreso tra 1 e 5 %.
- 4) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'agente riducente è una paraffina con un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 4, o una miscela di queste.

- 5) Procedimento in accordo con 4 in cui l'agente riducente è propano o butano.
- 6) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 condotto ad una pressione compresa tra -0,1 e 3 Kg/cm²-G.
- 7) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 condotto ad una temperatura compresa tra 300 e 500°C.
- 8) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 condotto ad una GHSV compresa tra 3000 e 30000.
- 9) Utilizzo del procedimento in accordo con la rivendicazione 1 per purificare i gas di combustione scaricati dalle automobili.
- 10) Utilizzo del procedimento in accordo con la rivendicazione 1 per purificare i gas di combustione scaricati dalle turbine a gas, dai motori utilizzanti miscele ricche in ossigeno e dalle centrali termiche.

Il mandatario Dr. Carlo Cioni



- 4 NOV. 1993 -

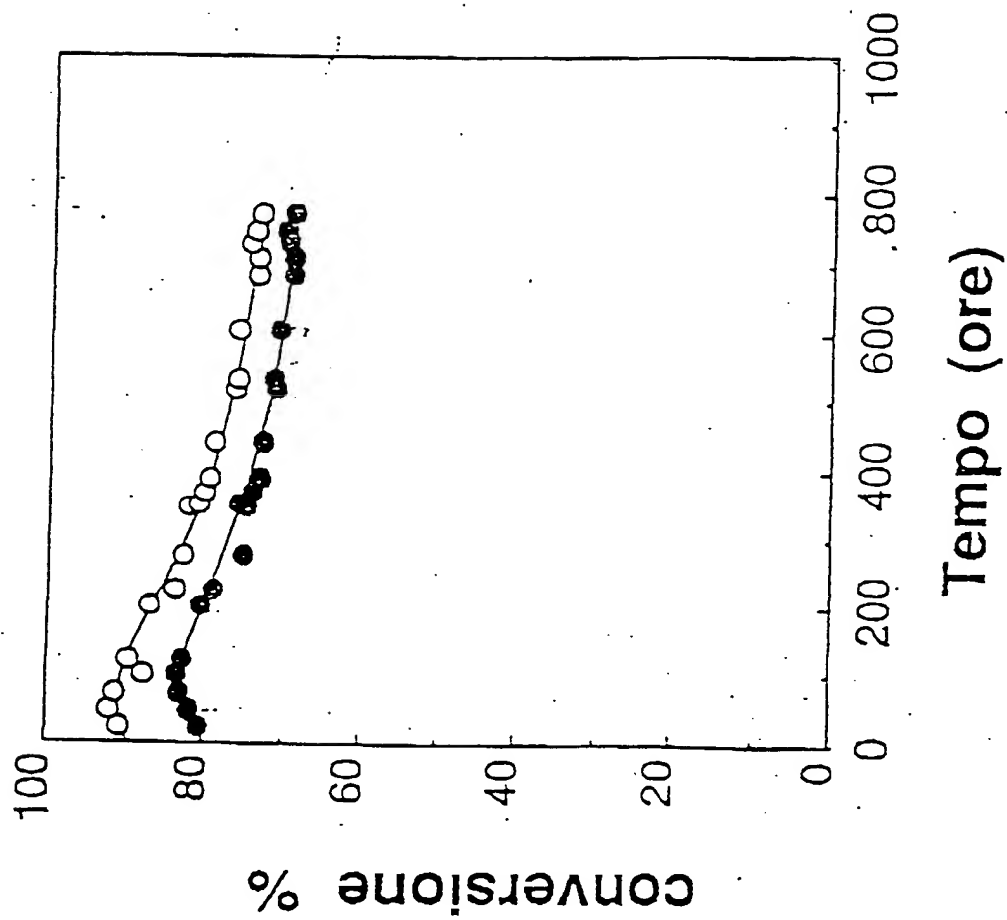


Fig.1

Chen

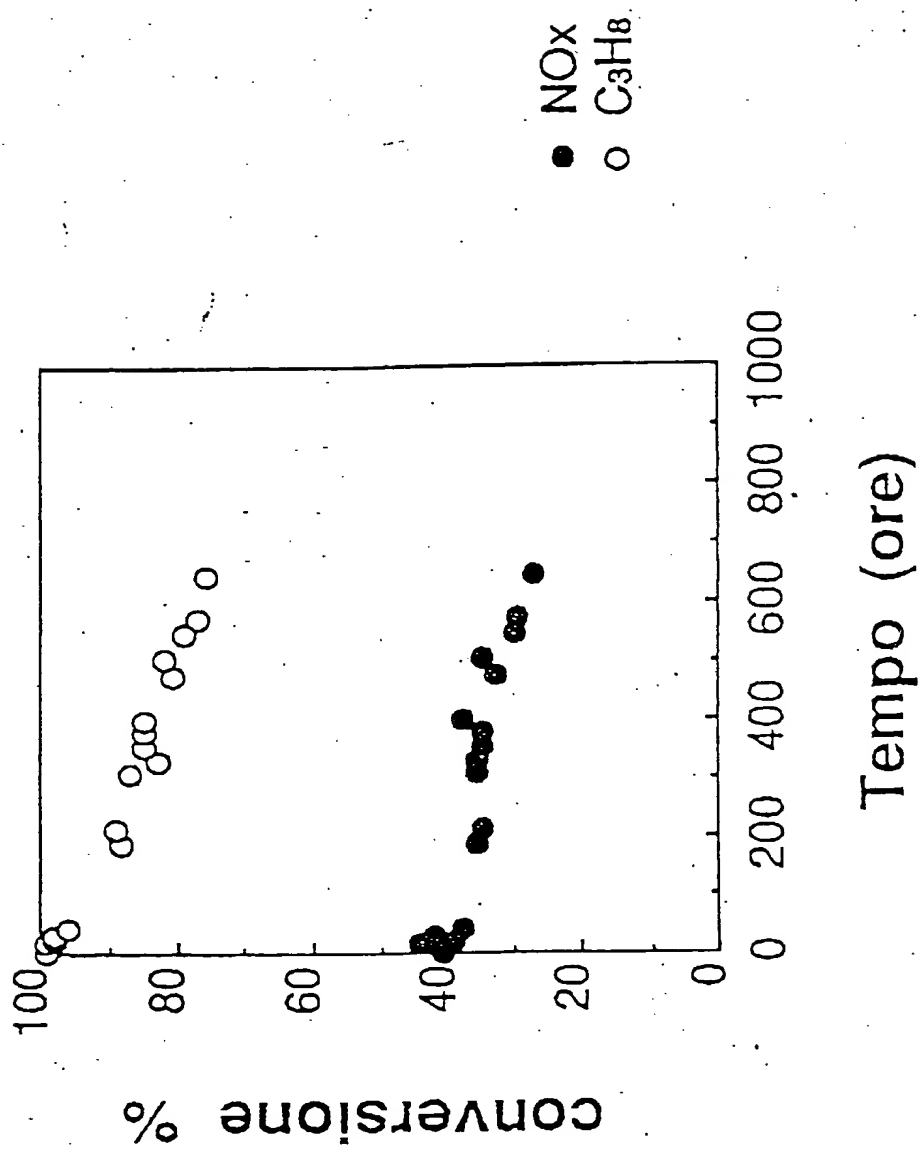


Fig.2

ew

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)